

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

室内環境中の未規制物質の網羅的解析に関する研究  
実際の室内環境でのエミッション評価

研究分担者：久米 一成（東京都市大学 客員教授）

研究分担者：小郷沙矢香（静岡県環境衛生科学研究所 環境科学部主任）

研究要旨

室内において化学物質の放散源を特定することは、汚染状況を改善するための化学物質の低減化対策を行うにあたって必要不可欠である。しかしチャンバー法による放散量の測定は、放散が疑われる部材を室内からの持ち出しや、切り取る必要があり、実際の室内で適用するには問題がある。そこで、現場での難燃剤の放散源探索を可能とするため、エミッションセルを用いた室内環境中の難燃剤放散源探索手法を開発しその有効性を確認した。実際の室内で局所から放散される難燃剤の放散量を測定した結果、カーテンに加え別の部材から難燃剤の放散も確認でき、捕集された難燃剤は発生源によって異なることから、室内汚染の発生源を探索する手法としてエミッションセル法は有効であると考えられた。

A．研究目的

室内空気汚染対策として厚生労働省では、室内空気汚染に係る 13 物質の室内濃度指針値を設定し、建築基準法ではホルムアルデヒドを放散する建材の使用制限をするなど、それらの対策効果により室内環境は改善されてきた。しかし、家具や電化製品など室内に持ち込まれた部材から発生する未規制の化学物質の問題が残されている。

室内に持ち込まれる物としてカーテンは、一般家庭室内では窓等に設置されており、その使用頻度や面積・容積規模から、化学物質が放散された場合、室内環境への負荷率が大きい家庭用品である。防災カーテンの難燃剤として国内外で広く使用されていた臭素系難燃剤ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCD)が有害性(難分解性・高蓄積性)を指摘され使用禁止となったため、近年はリン系難燃剤などその他の難燃剤に代替が進んでいる。しかしその代替難燃剤の有害性が不明なものも多く、代替品による新たなリスクの発生が懸念される。

室内において化学物質の放散源を特定することは、汚染状況を改善するための化学物質の低減化対策を行うにあたって必要不可欠である。しかしチャンバー法による放散量の測定は、放散が疑われる部材を室内から持ち出したり、切り取る必

要があり、実際の室内で適用するには問題がある。

そこで、現場での難燃剤の放散源探索を可能とするため、エミッションセルを用いたカーテンから放散される難燃剤の放散量の測定を行い、昨年の報告書でエミッションセル法の実環境中での適応の可能性について報告した。今回は本法を用いて、実際の室内で局所から放散される難燃剤の放散量を測定したので報告する。

B．研究方法

1 調査対象物質

臭素系難燃剤 5 物質とリン系難燃剤 11 物質を選定した。(表 5-1)

2 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)：Agilent 社製 6890N/日本電子社製 JMS Q1000GC K9

カラム：J&W 社製 DB-5MS ( 0.25mm×30m , 0.25 μm )

カラム温度：40 (2min) - 20 /min - 200 - 10 /min - 310 (5min)

注入口温度：280

イオンソース温度：280

インターフェース温度：300

注入法：スプリットレス( パージオフ時間：1min )

注入量：2 μL

イオン化法：EI

MS 測定条件：SIM

モニターイオン m/Z：表 5-2

### 3 前処理方法

#### 1). 居住室内ハウスダスト中の難燃剤の実態調査

2016年5月から7月にかけて戸建・アパート等7家庭の居室等室内(表3)で、市販のハンディー掃除機(リョウビBHC1400)を用いて、延べ数十分から数時間室内のダストを採取した(図5-1)。採取したダストは、メッシュサイズ250 $\mu$ mで篩い後(図5-2)ハウスダスト0.1gを秤量し、ジクロロメタン：ヘキサン(1:1)4mLを加え超音波抽出で前処理後、GC/MSで難燃剤を測定した。

#### 2). エミッションセルを用いた現場での難燃剤の放散量の測定

エミッションセルとは、室内環境中の化学物質(VOC)の放散源探索手法のために開発した装置(図5-3)で、対象とする化学物質の捕集剤を装着することによって、現場で局所から放散する様々な化学物質を採取することができる。

このエミッションセルを用いた難燃剤の放散量測定法を検討するため、今回は、難燃剤の捕集剤としてポリウレタンフォーム(PUF)(SIBATA 90mm $\times$ 10mm)をセルに装着した(図5-4)。

室内ダスト調査(表5-3)を実施した家庭A及びBにおいて、難燃剤の発生源を探索するため、エミッションセルを室内への持込製品(カーテン、ソファ、テレビ)や各部材(床及び壁)に設置し(図5-5、図5-6、表5-4)72時間放置した。なお家庭Bについては2016年10月と12月の2回サンプリングを行った(表5-4)。

サンプルNo.7及びNo.8については、カーテンの近く及び部屋の中央の室内空気からの影響を調査する目的で、エミッションセルをひっくり返して床に静置した。

エミッションセルを72時間静置後、PUFをアセトン30mLで超音波抽出し(30min)、濃縮した試料をGC/MSにより測定した。

### C. 結果

#### 1. 居住室内ハウスダスト中の難燃剤の実態調査

表5-5にダスト中の難燃剤の濃度結果を示した。調査した7室内で濃度が最も高かった難燃剤はTBOEP(47.1~1439 $\mu$ g/g)で、7室内全てから検出

された。TBOEPは床面で多く使用されており、本調査では、面積の大きい床面に付着したダストの捕集量が多かったためと推測された。(7家庭の床はすべてフローリングであった。)またTCCP、TPhP、EHDPPhP及びTCEPもすべての室内から検出された。臭素系難燃剤については、使用量が多いTBBPAの検出率が多かったが、全体としてリン系難燃剤の方が臭素系難燃剤より高濃度で検出された。

#### 2. エミッションセルを用いた現場での難燃剤の放散量の測定

各部材から放散された難燃剤の捕集量の結果を表5-6に示す。家庭Aでは、26年度研究調査において室内で使用されていたカーテンをアセトンで直接抽出しGC/MSで分析したところ、HBCDが主成分として検出され、またリン系難燃剤のTPhP、TPPO、TCsP及びTCEPも検出されている。この防災カーテンに使用されている難燃剤のうち、エミッションセルに捕集された難燃剤はTPPO及びTCEPであった。またTPPOはソファからも捕集された。その他の局所からの難燃剤の放散については、TBPはソファ、テレビ背面、床フローリングから、TDCPPはテレビ背面から、TBOEPは床フローリングからそれぞれ捕集され放散が確認された。サンプル7及び8の防災カーテン下と部屋中央の室内空気からはTBP、TDCPP及びTBOEPが捕集された。

家庭Bの現場からは、10月の調査ではTPPOがカーペットから、12月ではTCCPのみ4か所から放散が確認されたただけであった。(ただし10月の調査ではTCCPを調査対象としていなかった。)また使用されているカーテンは防災カーテンの記載が確認できなかった。

### D. 考察

居住室内中のハウスダスト中の難燃剤の検出結果は、ワックスとして使用されるTBOEPが一番高濃度で検出されたが、防災カーテンに使用されているリン系難燃剤も検出されていた。ハウスダストから高濃度で検出されたことから、ヒトへの暴露経路としてハウスダストの摂取が重要な経路であると考えられた。

実際の室内環境でエミッションセルを用いた局所から放散される難燃剤のサンプリングを行ったところ、カーテンやその他の部材からリン系

難燃剤が数種類検出された。

家庭 A の部屋ではカーテンに使用されている難燃剤のうち、エミッションセルに捕集された難燃剤は TPPO 及び TCEP であった。しかしカーテンに使用されていた難燃剤は 5 種類すべてハウスダスト中に存在していた。家庭 A のカーテンは HBCD がメインの難燃剤として使用されていたが、3 日間のサンプリング期間ではカーテン局所のサンプルから検出されなかった。ダストには存在しているため、カーテンからの直接移行やカーテン繊維そのものがダストに含まれていることが要因であると考えられた。

床の局所サンプルに加え、床の近くで捕集した室内空気から TBP 及び TBOEP が多く検出されたが、TBP や TBOEP はワックスの添加剤や可塑剤として使用されるため、床フローリング近辺の空气中濃度が高かったと推定された。

また局所部材から検出された難燃剤は TBP を除いてハウスダスト中からも検出された。TBP は他の難燃剤より比較的蒸気圧が高いためダストに吸着される量は少ないと考えられた。逆に局所からの発生源がなくハウスダスト中存在している難燃剤については、サンプリング箇所以外の発生源が存在するか、または直接移行によるものと推定された。

家庭 B では TPPO 及び TCCP しか放散が確認されなかった。放散源がサンプリングした場所以外にあることも考えられた。捕集時間の延長も検討する必要があると思われた。

以上のようにカーテンに加え別の部材から難燃剤の放散も確認でき、発生源の探索手法として適用の可能性が示された。

## E . 結論

居住室内での難燃剤は、その高沸点の性質により気体として存在するよりダスト等の固体に付着して存在していると考えられている。

今回の調査で、実際に防災カーテンに使用されている難燃剤がハウスダストから検出され、難燃剤を含有するカーテンからは、難燃剤を放出することが現場で確認されたがハウスダスト中の難燃剤の濃度が高かったことから、室内では気体で存在するのではなく、多くはダストに付着して存在することがわかった。

現場で難燃剤の放散源探索を可能とするため、エミッションセルを用いたカーテンから放散さ

れる難燃剤の放散量の測定する方法を開発し、実際の室内で局所から放散される難燃剤の放散量を測定した結果、カーテンに加え別の部材から難燃剤の放散も確認でき、捕集された難燃剤は発生源によって異なることから、室内汚染の発生源を探索する手法としてエミッションセル法は有効であると考えられた。

## F . 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 1) 小郷沙矢香、久米一成：防災カーテンに含まれる難燃剤の移行量と放散量測定：第25回環境化学討論会（新潟）（2016年6月）。
- 2) 小郷沙矢香、久米一成：防災カーテンに含まれる難燃剤の放散量とダストへの移行量測定：環境科学会 年会（横浜）（2016年9月）。
- 3) 小郷沙矢香、久米一成，防災カーテン中の難燃剤の挙動に関する研究，平成28年室内環境学会学術大会（つくば市）（2016年12月）

## G . 知的財産権の出願・登録状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

表5-1 調査対象物質

| 臭素系難燃剤 |  |
|--------|--|
| 1      | 2,4,6-Tribromophenol<br>TBPh                           |
| 2      | Tetrabromobisphenol A<br>TBBP-A                        |
| 3      | Hexabromocyclododecane<br>HBCD                         |
| 4      | Tris(2,3-dibromopropyl) isocyanurate<br>TDBP-<br>TAZTO |
| 5      | Hexabromobenzene<br>HBB                                |

| リン系難燃剤 |   |
|--------|---|
| 1      | Tripropyl Phosphate<br>TPP                        |
| 2      | Tributyl Phosphate<br>TBP                         |
| 3      | Tris(1-Chloro-2-propyl) Phosphate<br>TCPP         |
| 4      | Tris(1,3-Dichloro-2-propyl)<br>Phosphate<br>TDCPP |
| 5      | Tris(Butoxyethyl) Phosphate<br>TBOEP              |
| 6      | Triphenyl Phosphate<br>TPhP                       |
| 7      | 2-Ethylhexyl Diphenyl Phosphate<br>EHDPPhP        |
| 8      | Cresyl Diphenyl Phosphate<br>CsDPPhP              |
| 9      | Triphenylphosphine oxide<br>TPPO                  |
| 10     | Tricresyl Phosphate<br>TCsP                       |
| 11     | Tris(2-Chloroethyl) Phosphate<br>TCEP             |

表5-2 GC/MSモニターイオン (m/z)

| 臭素系難燃剤 |            |       |     |
|--------|------------|-------|-----|
|        | 定量イオン      | 確認イオン |     |
| 1      | TBPh       | 389   | 402 |
| 2      | TBBP-A     | 673   | 688 |
| 3      | HBCD       | 239   | 157 |
| 4      | TDBP-TAZTO | 488   | 82  |
| 5      | HBB        | 552   | 471 |

| リン系難燃剤 |        |       |     |
|--------|--------|-------|-----|
|        | 定量イオン  | 確認イオン |     |
| 1      | TPP    | 183   | 99  |
| 2      | TBP    | 125   | 99  |
| 3      | TCPP   | 277   | 201 |
| 4      | TDCPP  | 381   | 209 |
| 5      | TBOEP  | 199   | 299 |
| 6      | TPhP   | 325   | 215 |
| 7      | EHDPhP | 251   | 250 |
| 8      | CsDPhP | 340   | 183 |
| 9      | TPPO   | 277   | 199 |
| 10     | TCsP   | 368   | 367 |
| 11     | TCEP   | 249   | 205 |

表 5-3 室内ダスト調査地点概要

| 家庭 | アパ・戸建 | 採集場所   | 採集場所床           | カーテン |
|----|-------|--|-----------------|------|
| A  | 一戸建て  | 居間(60m <sup>2</sup> )  | フローリング(一部カーペット) | 防災   |
| B  | 一戸建て  | 居間(9m <sup>2</sup> )   | フローリング(一部カーペット) | 不明   |
| C  | 長屋    | 居間(9m <sup>2</sup> )   | フローリング(一部カーペット) | 不明   |
| D  | 一戸建て  | 寝室:床(9m <sup>2</sup> )床以外約6m <sup>2</sup>  | フローリング(一部カーペット) | 不明   |
| E  | 一戸建て  | 居間(7.84m <sup>2</sup> )  | フローリング(一部カーペット) | 不明   |
| F  | 一戸建て  | 居間(11m <sup>2</sup> )寝室(6m <sup>2</sup> )<br>キッチン(5m <sup>2</sup> )テレビ周囲(1m <sup>2</sup> ) | フローリング(一部カーペット) | 不明   |
| G  | アパート  | 居間(10m <sup>2</sup> )キッチン(2m <sup>2</sup> )  | フローリング(一部カーペット) | 防災   |



図 5-1 ハンディー掃除機（リョウビ BHC1400）用いたダスト捕集

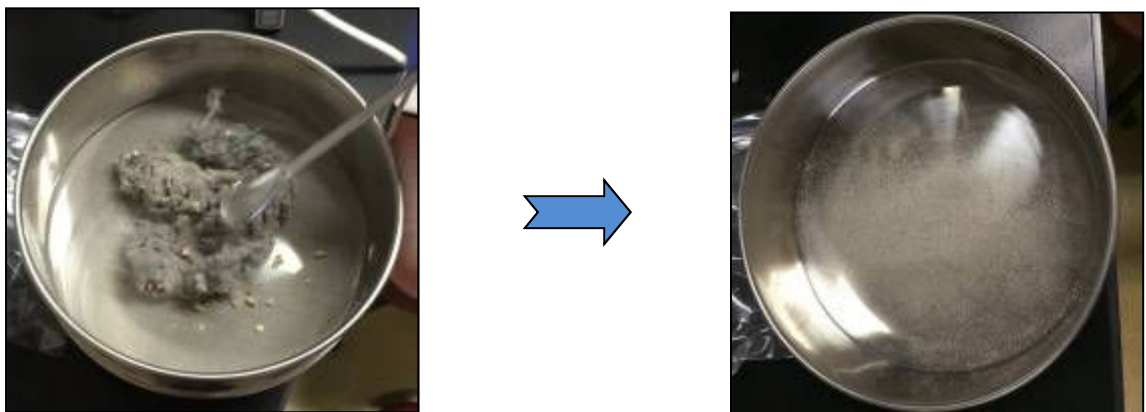


図 5-2 篩い（メッシュサイズ 250  $\mu\text{m}$ ）によるダストの分別

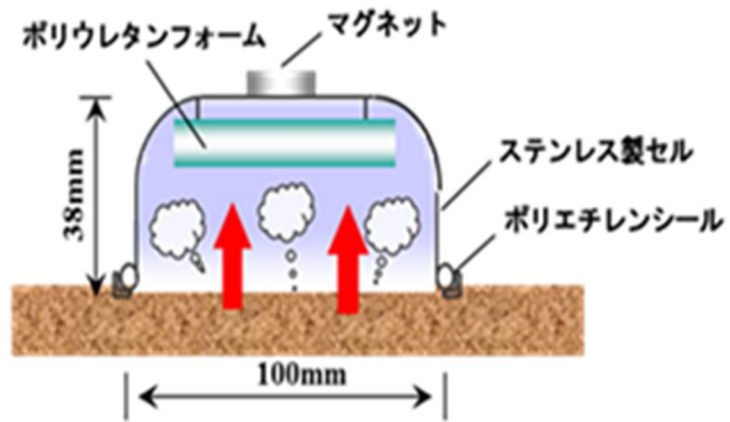


図 5-3 エミッションセルの概要

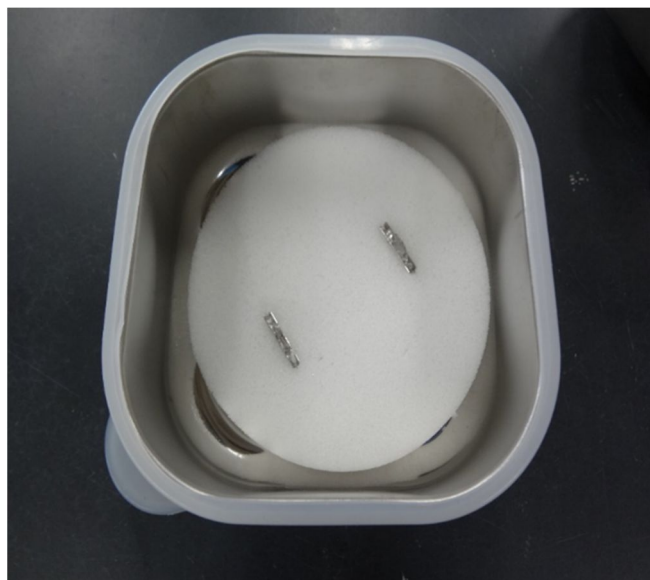


図 5-4 エミッションセルに装着した PUF

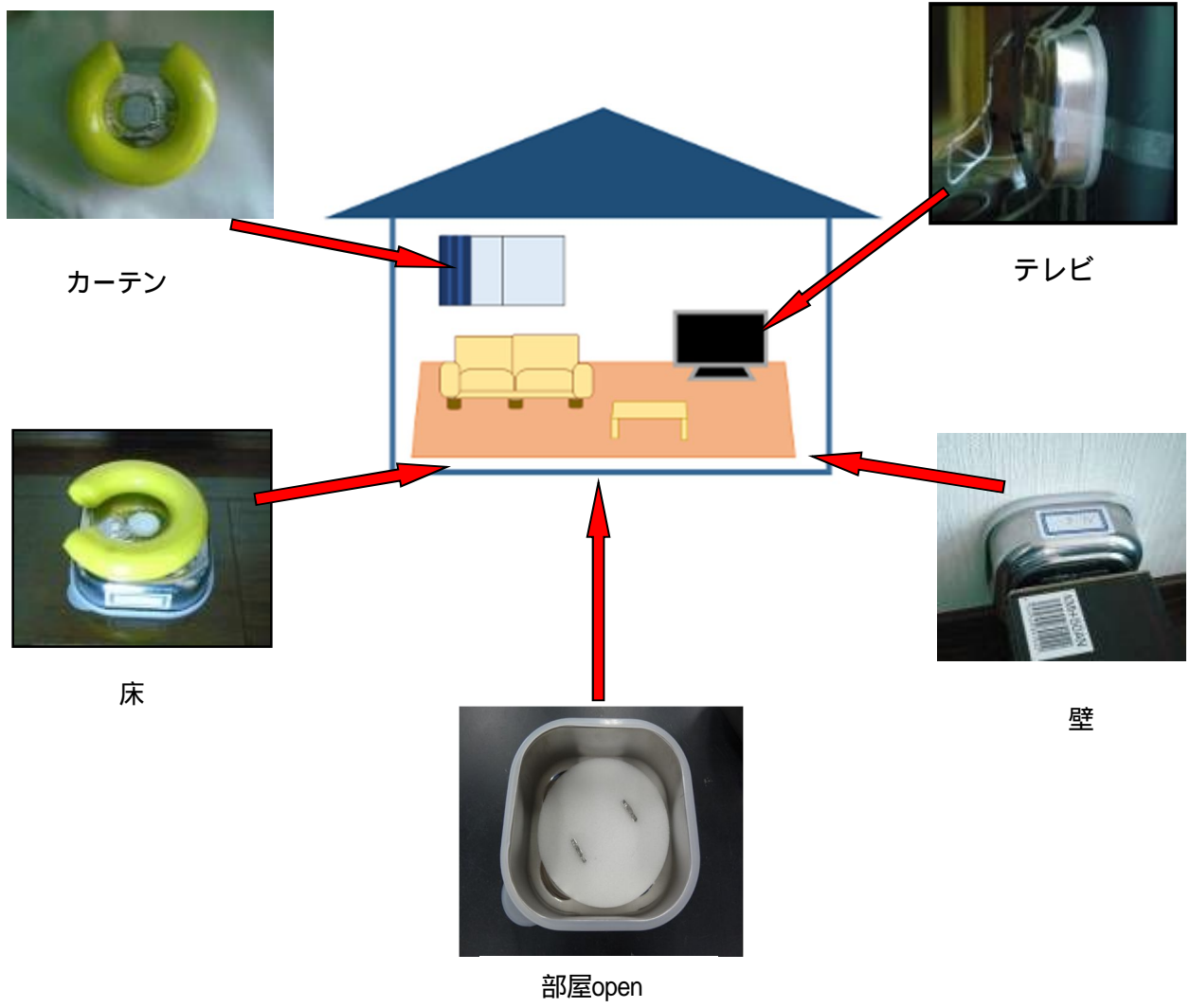


図 5-5 家庭 A 室内での難燃剤の発生源調査





図 5-6 家庭 B 室内での難燃剤の発生源調査状況

表 5-4 サンプルング場所

|        | 住宅 A        | 住宅 B の1   | 住宅 B の2   |
|--------|-------------|-----------|-----------|
| No.1   | 防災カーテン(n=2) | カーテン      | カーテン      |
| No.2   |             | テレビ下      | テレビ下      |
| No.3   | ソファ(革製)上    | ソファタオルケット | ソファタオルケット |
| No.4   | テレビ背面       | フローリング    | フローリング    |
| No.5   | 床フローリング     | カーペット     | カーペット     |
| No.6   | 壁ビニールクロス    | -         | 扇風機下      |
| No.7   | カーテン下 open  | 部屋 open   | 部屋 open   |
| No.8   | 部屋 open     |           |           |
| サンプル時期 | 7月          | 10月       | 12月       |

表 5-5 ハウスダスト中の難燃剤の濃度 (μg/g)

| 家庭 | TPP   | TBP   | TCCP | TDCPP | TBOEP | TPhP | EHD<br>PhP | CsD<br>PhP | TPPO | TCsP  | TCEP | TBPh  | HBB  | HBCD | TDBP<br>TAZTO | TBBPA |
|----|-------|-------|------|-------|-------|------|------------|------------|------|-------|------|-------|------|------|---------------|-------|
| A  | <0.15 | <0.15 | 1.01 | 4.8   | 782   | 0.79 | 0.5        | <0.3       | 0.6  | 0.3   | 4.82 | <0.15 | 0.7  | 10.4 | <3.0          | <0.15 |
| B  | <0.15 | 0.94  | 3.61 | 3.39  | 1132  | 2.77 | 0.84       | <0.3       | 0.6  | <0.15 | 2.3  | <0.15 | <3.0 | <3.0 | <3.0          | 3.45  |
| C  | <0.15 | <0.15 | 4.46 | 1.81  | 1439  | 2.04 | 0.66       | <0.3       | 0.68 | <0.15 | 1.32 | <0.15 | <3.0 | <3.0 | <3.0          | 7.51  |
| D  | <0.15 | <0.15 | 6.15 | 579   | 138   | 2.18 | 0.46       | 6.46       | <0.3 | 1.81  | 32.6 | 0.75  | <3.0 | <3.0 | <3.0          | <0.15 |
| E  | <0.15 | <0.15 | 3.07 | 6.67  | 51.1  | 1.4  | 2.27       | <0.3       | <0.3 | 1.4   | 6.22 | <0.15 | <3.0 | <3.0 | <3.0          | 0.66  |
| F  | <0.15 | <0.15 | 1.48 | 36.1  | 47.1  | 3.58 | 1.73       | <0.3       | <0.3 | 1.7   | 0.83 | <0.15 | <3.0 | <3.0 | <3.0          | 0.22  |
| G  | <0.15 | <0.15 | 1.93 | <0.15 | 77.8  | 1.77 | 1.15       | <0.3       | <0.3 | 8.18  | 5.47 | <0.15 | <3.0 | <3.0 | <3.0          | 2.3   |

表 5-6(1) 各部材から放散された難燃剤の捕集量 (ng)・家庭 A

|      | サンプリング場所        | TPP   | TBP   | TCCP | TDCPP | TBOEP | TPhP | EHDPhP | CsDPhP | TPPO | TCsP | TCEP | TBPh  | HBB | HBCD  | TDBP-TAZTO | TBBPA |
|------|-----------------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|--------|------|------|------|-------|-----|-------|------------|-------|
| No.1 | 防災カーテン1         | <15   | <15   | <15  | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | 21.6 | <15  | 18.1 | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.2 | 防災カーテン2         | <15   | <15   | <15  | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | 11.2 | <15  | 16.3 | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.3 | ソファ(革製)上        | <15   | 93.9  | <15  | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | 13.2 | <15  | <15  | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.4 | テレビ背面           | <15   | 30.3  | <15  | 26.6  | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15  | 19.4 | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.5 | 床フローリング         | <15   | 98.4  | <15  | <15   | 65.5  | <15  | <15    | <15    | <15  | <15  | <15  | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.6 | 壁ビニールクロス        | <15   | <15   | <15  | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15  | 16.6 | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.7 | カーテン下open       | <15   | 48.5  | <15  | 16.2  | 45.2  | <15  | <15    | <15    | <15  | <15  | 18.3 | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
| No.8 | 部屋中央open        | <15   | 40.4  | <15  | 15.6  | 38.9  | <15  | <15    | <15    | <15  | <15  | <15  | <15   | <75 | <75   | <150       | <15   |
|      | カーテン中濃度 (ug/g)  | <5    | <5    | <5   | <5    | <10   | 503  | <5     | <5     | 12.3 | 25   | 42.2 | <5    | <25 | 20980 | <50        | <5    |
|      | 室内ダスト中濃度 (ug/g) | <0.15 | <0.15 | 1.01 | 4.8   | 782   | 0.8  | 0.5    | <0.3   | 0.6  | 0.3  | 4.8  | <0.15 | 0.7 | 10.4  | <3.0       | <0.15 |

表 5-6(2) 各部材から放散された難燃剤の捕集量 (ng)・家庭 B

| サンプル<br>時期      | サンプリング場所       | TPP   | TBP  | TCCP  | TDCPP | TBOEP | TPhP | EHDPhP | CsDPhP | TPPO | TCsP  | TCEP | TBPh  | HBB  | HBCD | TDBP-<br>TAZTO | TBBPA |
|-----------------|----------------|-------|------|-------|-------|-------|------|--------|--------|------|-------|------|-------|------|------|----------------|-------|
| 10月             | No.1 カーテン      | <15   | <15  | -     | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.2 テレビ下      | <15   | <15  | -     | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.3 ソファタオルケット | <15   | <15  | -     | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.4 フローリング    | <15   | <15  | -     | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.5 カーペット     | <15   | <15  | -     | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | 30.1 | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.6 部屋オープン    | <15   | <15  | -     | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
| 12月             | No.1 カーテン      | <15   | <15  | 52.2  | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.2 テレビ下      | <15   | <15  | 165.5 | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.3 ソファタオルケット | <15   | <15  | <15   | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.4 フローリング    | <15   | <15  | <15   | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.5 カーペット     | <15   | <15  | <15   | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.6 扇風機下      | <15   | <15  | 97.0  | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
|                 | No.7 部屋オープン    | <15   | <15  | 195.9 | <15   | <30   | <15  | <15    | <15    | <15  | <15   | <15  | <15   | <75  | <75  | <150           | <15   |
| 室内ダスト中濃度 (ug/g) |                | <0.15 | 0.94 | 3.61  | 3.39  | 1132  | 2.77 | 0.84   | <0.3   | 0.6  | <0.15 | 2.3  | <0.15 | <3.0 | <3.0 | <3.0           | 3.45  |